

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПАРОВОЙ ФАЗЫ В РОСТОВОЙ ЯЧЕЙКЕ НА УРОВЕНЬ ЛЕГИРОВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ВЫРАЩИВАЕМЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ СУБЛИМАЦИИ

© А.Н.Андреев, Н.Ю.Смирнова, М.П.Шеглов,
М.Г.Растегаева, В.П.Растегаев*, В.Е.Челноков

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 10 января 1996 г. Принята к печати 17 января 1996 г.)

Исследовано влияние избыточного кремния в ростовой ячейке на уровень легирования эпитаксиальных слоев SiC-6H, выращиваемых методом вакуумной сублимации. Показано, что увеличение давления паров кремния, соответствующее переходу от системы SiC-C к системе SiC-Si может приводить к увеличению концентрации нескомпенсированной донорной примеси в эпитаксиальных слоях n-типа проводимости более чем на порядок величины. Полученные результаты интерпретируются на основе данных о различии в положении атомов донорной и акцепторной примеси в кристаллической решетке SiC (в подрешетках углерода и кремния соответственно). Структурное совершенство полученных эпитаксиальных слоев изучено методами рентгеновской дифрактометрии.

1. Введение

Сублимационный рост является одним из широко известных методов получения структурно совершенных эпитаксиальных слоев карбида кремния, обеспечивающих возможность формирования приборных структур различного назначения [1,2]. Однако эта технология сталкивается с некоторыми трудностями, к которым относятся прежде всего проблемы, связанные с получением низколегированных базовых областей и эпитаксиальных слоев в заданном распределением примеси, а следовательно, с процессами легирования карбида кремния фоновыми примесями. Трудность осуществления контроля состава паровой фазы в ростовой ячейке, влияние различных кинетических факторов на захват примесей усложняют исследование процессов легирования при росте эпитаксиальных слоев SiC сублимированным методом.

К настоящему времени исследована зависимость уровня легирования эпитаксиальных слоев карбида кремния n -типа проводимости основной фоновой примесью — азотом — от целого ряда технологических параметров: температуры роста и градиента температуры между источником паров и подложкой [3], скорости роста [3], ориентации подложки [4,5], концентрации примеси в источнике паров [5,6], а также материала [6,7], геометрии [5] и степени замкнутости ростовой системы [8].

Ранее было также установлено, что состав паровой фазы является важнейшим фактором, влияющим на процессы массопереноса в ростовой ячейке [9,10], на скорость роста эпитаксиальных слоев [10], на их политип и структурное совершенство. Настоящая работа посвящена исследованию влияния давления паров кремния в ростовой ячейке на уровень легирования эпитаксиальных слоев карбида кремния политипа $6H$, выращиваемых методом вакуумной сублимации.

2. Технология роста и методы исследования эпитаксиальных слоев

Для роста эпитаксиальных слоев использовалась технология вакуумной сублимации в открытой ростовой системе [2,11]. Непосредственно перед ростом производилось сублимационное травление подложки (*in situ*) для удаления дефектов механической полировки и очистки поверхности. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины $\text{SiC-}6H$ n -типа проводимости ($N_d - N_a = (3-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) с ориентацией поверхности (0001)Si, выращенные методом Лели.

Для исследования зависимости характеристик эпитаксиальных слоев от давления паров кремния в ростовой ячейке эксперименты проводились при следующих условиях:

- рост осуществлялся в диапазоне температур $1800 \div 1900$ °С. При этом в каждой серии ростовых экспериментов выявленные ранее параметры, которые могут влиять на уровень легирования эпитаксиальных слоев (см. п. 1. Введение), поддерживались постоянными (влияние скорости роста будет обсуждено отдельно);

- количество кремния, дополнительно вводимое в ростовую ячейку при загрузке (M_{Si}), выбиралось таким образом, чтобы отсутствовали включения второй фазы на поверхности источника и подложки, т.е. чтобы изменение давления паров кремния P_{Si} происходило в диапазоне

$$P_{\text{Si}}(\text{SiC}-\text{C}) < P_{\text{Si}} < P_{\text{Si}}(\text{SiC}-\text{Si}),$$

где $P_{\text{Si}}(\text{SiC}-\text{C})$ — равновесное давление паров кремния в системе SiC-C, соответствующей диссоциативному испарению карбида кремния; $P_{\text{Si}}(\text{SiC}-\text{Si})$ — равновесное давление паров кремния в системе SiC-Si, соответствующей значительному избытку кремния в ростовой ячейке (т.е. равновесное давление паров кремния над расплавом кремния). Таким образом, величина давления P_{Si} в процессах роста задавалась количеством кремния в ростовой ячейке:

$$P_{\text{Si}} = F(M_{\text{Si}});$$

- для того чтобы получать эпитаксиальные слои с установившейся концентрацией, проводилось несколько ростовых процессов с предварительной загрузкой в ростовую ячейку одинакового количества кремния в источник паров.

Концентрация некомпенсированной примеси в эпитаксиальных слоях определялась из $C-V$ -характеристик барьеров Шоттки, приготовленных посредством электронно-лучевого напыления молибдена в вакууме, а в ряде случаев — методами вторичной ионной масс-спектрометрии. Структурное совершенство полученных эпитаксиальных слоев изучалось методами рентгеновской дифрактометрии.

3. Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии сильной зависимости уровня легирования эпитаксиальных слоев (ЭС) от количества кремния, предварительно вводимого в ростовую ячейку. Типичные результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что ЭС n -типа проводимости (легированные азотом), выращенные при различных значениях M_{Si} , отличались по концентрации некомпенсированных доноров ($N_d - N_a$) более чем на порядок, причем уменьшение M_{Si} сопровождалось понижением $N_d - N_a$. При дальнейшем уменьшении M_{Si} наблюдалось изменение типа проводимости получаеых ЭС и увеличение уровня легирования ЭС p -типа проводимости.

Отметим, что вблизи поверхности полученных ЭС n -типа изменения концентрации некомпенсированных доноров практически не наблюдалось (рис. 2, *a*). Изучение характера распределения легирующей примеси по всей толщине ЭС n -типа проводилось посредством удаления части слоя методом реактивного ионно-плазменного травления в SF_6 [12] в сочетании с напылением барьеров Шоттки и измерением их вольт-фарадных характеристик (рис. 2, *b*). Сравнение с данными, приведенными на рис. 1, показывает, что такое распределение примеси и должно наблюдаться вследствие некоторого уменьшения P_{Si} в открытой ростовой ячейке в процессе роста ЭС. В работе [2] наблюдалась

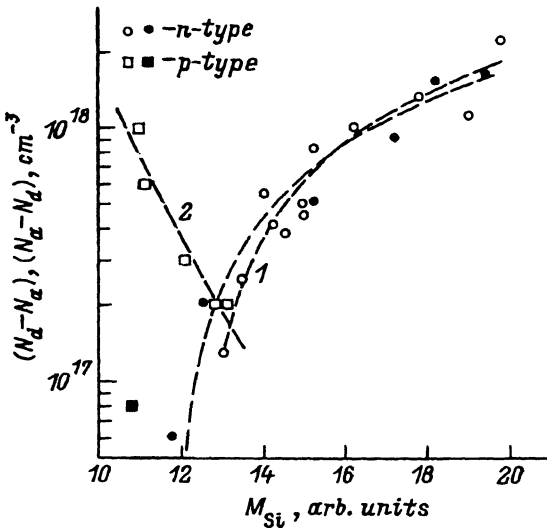


Рис. 1. Зависимость уровня легирования эпитаксиальных слоев SiC-6H от количества кремния M_{Si} , дополнительно вводимого в ростовую ячейку. Приведены результаты двух серий экспериментов, соответствующих различному содержанию фоновой акцепторной примеси в ростовой ячейке. Кривые 1, 2, относятся к одной серии.

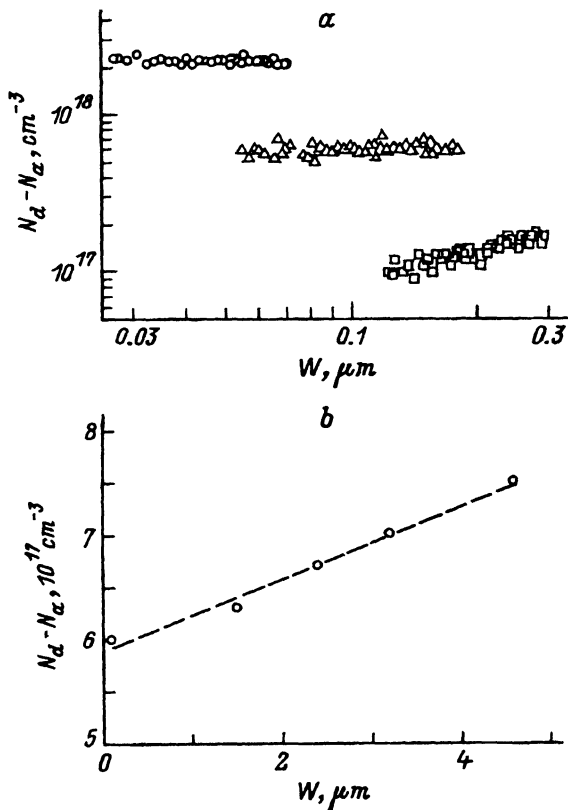


Рис. 2. Профили концентрации $N_d - N_a$ в эпитаксиальных слоях n -типа проводимости вблизи поверхности (а) и полученные при последовательном удалении слоя (б). Величина $W = 0$ соответствует поверхности эпитаксиального слоя.

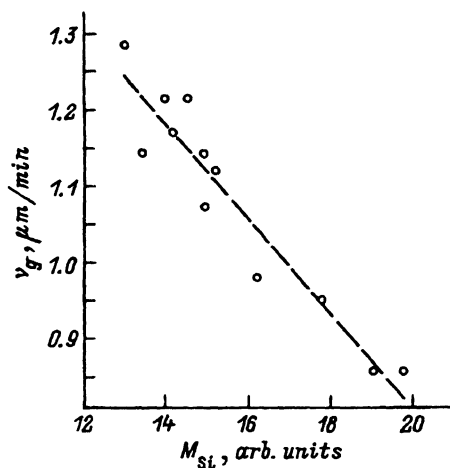


Рис. 3. Профили скорости роста эпитаксиальных слоев SiC-6H n -типа проводимости v_g от количества кремния M_{Si} , дополнительно вводимого в ростовую ячейку.

аналогичная зависимость $N_d - N_a$ в ЭС однако удовлетворительного объяснения этого факта предложено не было. Заметим, что на рис. 1 приведены значения $N_d - N_a$ вблизи поверхности ЭС.

Уменьшение M_{Si} приводило также к некоторому увеличению скорости роста ЭС (рис. 3). О влиянии избыточного кремния в паровой фазе на скорость роста эпитаксиальных слоев v_g сообщалось также в [10]. Увеличение скорости роста является одним из факторов, которые могут повлиять на уровень легирования ЭС. Однако это влияние существенно сказывается только при скоростях роста больших (2–2.5) мкм/мин [3] и, таким образом, увеличение v_g не может служить единственной причиной, определяющей наблюдаемую экспериментальную зависимость $N_d - N_a = F^*(M_{Si})$.

Рассмотрим изменение состава паровой фазы в ростовой ячейке. Уменьшение давления паров кремния ведет к изменению соотношения парциальных давлений основных компонент паровой фазы (при использованных температурах роста таковыми являются Si, Si₂C и SiC₂ [13]). Результатом является изменение условий массопереноса [9], и паровая фаза будет содержать большее количество углеродсодержащих молекул у поверхности подложки, т.е. уменьшится отношение N_{Si}/N_C (N_{Si} и N_C — содержание в паровой фазе кремния и углерода соответственно). Отметим, что изменение этого отношения однозначно определяется только уменьшением (или увеличением) P_{Si} . Так как скорость роста ограничена количеством углеродсодержащих молекул у поверхности подложки, уменьшение отношения N_{Si}/N_C объясняет увеличение скорости роста эпитаксиальных слоев, наблюдавшееся в наших экспериментах.

Исследования, проведенные рядом авторов (см., например, [14]), свидетельствуют о том, что атомы азота занимают место углерода в кристаллической решетке SiC. Следовательно, относительное увеличение количества атомов углерода в паровой фазе должно вести к уменьшению вероятности захвата атомов азота при росте, т.е. должна снижаться концентрация некомпенсированной донорной примеси в ЭС.

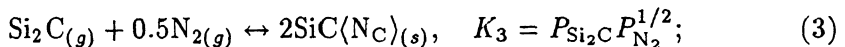
В случае если атомы акцепторной примеси входят в подрешетку кремния, то зависимость концентрации акцепторов будет обратной. Исследования полученных эпитаксиальных слоев p -типа проводимости с использованием методов вторичной ионной масс-спектрометрии позволили установить, что основной легирующей примесью является бор. Данные о положении атомов бора, полученные различными авторами, противоречивы [15–17]. Характер наблюдающейся в эксперименте зависимости $N_a - N_d = F^*(M_{Si})$ в полученных эпитаксиальных слоях p -типа проводимости таким образом косвенно свидетельствует о том, что бор занимает место кремния в кристаллической решетке SiC, что совпадает с данными, полученными авторами работ [16,17].

Отметим, что ранее при исследовании процессов роста эпитаксиальных слоев методом осаждения из газовой фазы была обнаружена аналогичная зависимость уровня легирования эпитаксиальных слоев карбида кремния (политипов 6H и 3C) от отношения N_{Si}/N_C в ростовом реакторе [18]. Наличие такой зависимости также связывалось с различиями в положении атомов донорной (азота) и акцепторной (алюминия) примеси в кристаллической решетке SiC. Процесс роста, обусловленный «соревнованием» между соответствующими атомами (азота

и углерода или алюминия и кремния за место в растущей кристаллической решетке, был назван авторами [18] «site-competition epitaxy».

Таким образом, наблюдаемая в наших экспериментах зависимость уровня легирования эпитаксиальных слоев от давления паров кремния в ростовой ячейке может быть качественно объяснена тем, что донорная примесь входит в подрешетку углерода, а акцепторная — в подрешетку кремния.

Исходя из этих предположений оценим в первом приближении величину изменения концентрации донорной и акцепторной примеси, основываясь на известных данных о парциальных давлениях компонент в паровой фазе в системах SiC-Si и SiC-C. Процессы, происходящие при конденсации, с учетом захвата атомов донорной примеси, могут быть записаны следующим образом:



где индексы (g) и (s) относятся к паровой фазе и конденсированному состоянию соответственно, K_i ($i = 1-3$) — константы равновесия соответствующих реакций. Следовательно, количество атомов донорной примеси, входящей в растущий эпитаксиальный слой,

$$n_{\text{N}} \sim P_{\text{Si}_2\text{C}} P_{\text{N}_2}^{1/2}$$

или с учетом (2)

$$n_{\text{N}} \sim P_{\text{Si}} P_{\text{N}_2}^{1/2}.$$

Предполагая $P_{\text{N}_2} = \text{const}$ и учитывая, что величина P_{Si} при температуре 1850°C уменьшается приблизительно на порядок при переходе от системы SiC-C к системе SiC-Si, получаем что концентрация доноров в ЭС должна возрасти в той же пропорции. Как видно из рис. 1, экспериментальная зависимость хорошо согласуется с такой оценкой.

Для акцепторной примеси, входящей в подрешетку кремния, легко получить

$$n_{\text{B}} \sim P_{\text{B}} P_{\text{Si}}^{-1}.$$

Отметим, что к аналогичному результату приведет появление структурных дефектов акцепторного типа в подрешетке кремния.

Структурное совершенство эпитаксиальных слоев n -типа проводимости, полученных при различных величинах давления паров кремния в ростовой ячейке, исследовалось методами рентгеновской дифрактометрии. Полуширины кривых брегговского отражения регистрировались двухкристалльным методом на излучении $\text{Cu-K}\alpha_1$. Для отдельного определения вклада эпитаксиального слоя и подложки были выбраны отражения (0.0.0.12) и (1.0.1.10) исходя из условия

$$t_1 < t_{\text{ep}} < t_2,$$

где индекс 1 относится к рефлексу (0.0.0.12), а индекс 2 — к рефлексу (1.0.1.10); $t_{\text{ep}} = 5-7$ мкм — толщина эпитаксиального слоя, $t_1 = 3.5$ мкм

Типичные значения полуширины кривых качания для структур (эпитаксиальный слой n -SiC-6H)-подложка

Структура	$N_d - N_a, \text{ см}^{-3}$	$\omega_{\Theta B1}$, рефлекс (0.0.0.12)	$\omega_{\Theta B2}$, рефлекс (1.0.1.10)
1	$2.2 \cdot 10^{18}$	8''	12''
2	$1.1 \cdot 10^{18}$	6''	8''
3	$8.3 \cdot 10^{17}$	5''	8''
4	$5 \cdot 10^{17}$	9''	12''
5	$1.3 \cdot 10^{17}$	6''	9''

и $t_2 = 17$ мкм — расчетные глубины экстинкции соответствующих рефлексов. Типичные величины полуширин кривых качания ($\omega_{\Theta B1}$ и $\omega_{\Theta B2}$) представлены в таблице. Из нее видно, что, во-первых, качество эпитаксиального слоя (характеризуемое величиной $\omega_{\Theta B2}$) зависит от структурного совершенства подложки (оцениваемого в рефлексе (0.0.0.12)). Во-вторых, заметных отличий в полуширинах кривых качания, полученных от эпитаксиальных слоев, выращенных на структурно совершенных подложках, не наблюдается. Таким образом, состав паровой фазы при

$$P_{\text{Si}}(\text{SiC}-\text{C}) < P_{\text{Si}} < P_{\text{Si}}(\text{SiC}-\text{Si})$$

существенно не влияет на структурное совершенство эпитаксиальных слоев n -типа проводимости.

4. Заключение

Для выращивания эпитаксиальных слоев SiC-6H с требуемыми параметрами методом вакуумной сублимации необходимо учитывать зависимость уровня их легирования и скорости роста от давления паров кремния в ростовой ячейке. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что увеличение давления паров кремния ведет к значительному росту концентрации некомпенсированной донорной примеси в эпитаксиальных слоях n -типа проводимости, в то время как вероятность захвата атомов акцепторной примеси в этих условиях уменьшается. Такая зависимость может быть объяснена исходя из того, что атомы донорной и акцепторной примеси занимают различные места в кристаллической решетке карбида кремния (т.е. входят в подрештку углерода или кремния соответственно).

Проведенные исследования показали также, что в условиях эксперимента структурное совершенство эпитаксиальных слоев практически не зависело от состава паровой фазы при изменении давления паров кремния в ростовой ячейке в диапазоне

$$P_{\text{Si}}(\text{SiC}-\text{C}) < P_{\text{Si}} < P_{\text{Si}}(\text{SiC}-\text{Si}).$$

Авторы благодарят А.П.Коварского («Механобр-Аналит») за проведение измерений методами вторичной ионной масс-спектрометрии и А.М.Стрельчука (ФТИ им. А.Ф.Иоффе) за ряд важных замечаний, учтенных авторами при подготовке этой публикации. Работа выполнялась при частичной поддержке Министерства обороны США и INTAS (грант 93-543).

- [1] M.M. Anikin, A.A. Lebedev, P.A. Ivanov, S.N. Pyatko, A.M. Strel'chuk, A.L. Syrkin. *Semiconductor interfaces and micro-structures* (Singapore, World Scientific, 1992) p. 280.
- [2] M.M. Anikin, A.A. Lebedev, S.N. Pyatko, A.M. Strel'chuk. *Mater. Sci. Eng.*, B II, 113 (1992).
- [3] М.Г. Рамм, Е.Н. Мохов, Р.Г. Веренчикова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 15, 2233 (1979).
- [4] Е.Н. Мохов, М.М. Усманова, Г.Ф. Юлдашев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 17, 258 (1981).
- [5] Е.Н. Мохов, М.Г. Рамм, А.Д. Роенков, М.И. Федоров, Р.Г. Веренчикова. Письма ЖТФ, 16, 33 (1990).
- [6] Е.Н. Мохов, М.Г. Рамм, А.Д. Роенков, Ю.А. Водаков, Р.Г. Веренчикова, А.Г. Забродский, Е.Г. Кольцова, Г.А. Ломакина, А.А. Мальцев, В.Г. Одинг. В сб.: *Свойства легирования полупроводниковых материалов*, под ред. В.С. Земскова (М., Наука, 1990) с. 51.
- [7] A.O. Konstantinov, P.A. Ivanov. In: *Silicon Carbide and Related Materials (Proc. 5th Conf., Washington, DC, USA, 1993)*, ed. by M.G.Spencer et al. [Inst. Phys. Publ., N 137 (Briston and Philadelphia, 1994)] p. 378.
- [8] Е.Н. Мохов, М.Г. Рамм, Р.Г. Веренчикова. В кн.: *Тез. докл. II Всес. совещ. по широкозонным полупроводникам* (Л., изд. ЛИЯФ, 1979) с. 51.
- [9] Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 13, 1606 (1977).
- [10] А.О. Константинов, Е.Н. Мохов. Письма ЖТФ, 7, 247 (1981).
- [11] М.М. Аникин, Н.Б. Гусева, В.А. Дмитриев, А.Л. Сыркин. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 10, 1768 (1984).
- [12] И.В. Попов, А.Л. Сыркин, В.Е. Челноков. Письма ЖТФ, 12, 240 (1985).
- [13] J. Drowart, G. De Maria, I. Inghram. *J. Chem. Phys.*, 29, 1015 (1958).
- [14] W.J. Choyke, L. Patrick. *Phys. Rev. B*, 2, 4959 (1970).
- [15] H. Itoh, M. Yoshikawa, I. Nashiyama. *J. Appl. Phys.* 77, 837 (1995).
- [16] J. Reinke, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, E.N. Mokhov. In.: *Silicon Carbide and Related Materials (Proc. 5th Conf., Washington, DC, USA, 1993)*, ed. by M.G.Spencer et al. [Inst. Phys. Publ., N 137 (Briston and Philadelphia, 1994) p. 211].
- [17] R.N. Jutt, E.N. Mokhov, A.S. Tregubova. *Sol. St. Phys.*, 23, 2496 (1981).
- [18] D.J. Larkin, P.G. Neudeck, J.A. Powell, L.C. Matis. In.: *Silicon Carbide and Related Materials (Proc. 5th Conf., Washington, DC, USA, 1993)*, ed. by M.G.Spencer et al. [Inst. Phys. Publ., N 137 (Briston and Philadelphia, 1994)] p. 51.

Редактор Т.А. Полянская

The unfluence of vapour phase composition in a growth cell on the doping level of silicon carbide epitaxial layers grown by vacuum sublimation

A.N.Andrev, N.Yu.Smirnova, M.P.Scheglov, M.G.Rastegaeva, V.P.Ractegaev, V.E.Chelnokov*

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

*Electrotechnical University. St.Petersburg, Russia

The influence of excess silicon in a growth cell on the doping level of SiC-6H epi-layers has been studied. It is shown that an increase in silicon vapour pressure due to transition from SiC-C to SiC-Si systems makes the uncompensated impurity density in *n*-type epi-layers more than order of magnitude greater. Experimental data obtained have been interpreted in terms of the difference between the positions of donor and acceptor impurity atoms in SiC crystal lattice. The perfection of as-grown epi-layers was studied also.